

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

特開平 11-25759

(11)[KOKAI NUMBER]

Unexamined Japanese Patent Heisei 11-25759

(43)【公開日】

平成11年(1999)1月29日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

January 29, Heisei 11 (1999. 1.29)

(54)【発明の名称】

透明導電膜および表示装置

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

A transparent electrically conductive film and a display device

(51)【国際特許分類第6版】

H01B 5/14

B05D 5/12

C09D 5/00

5/24

5/32

7/12

G02B 1/10

H01B 1/08

H01J 11/02

29/28

(51)[IPC INT. CL. 6]

H01B 5/14

B05D 5/12

C09D 5/00

5/24

5/32

7/12

G02B 1/10

H01B 1/08

H01J 11/02

29/28

【FI】

H01B 5/14

A

【FI】

H01B 5/14

A

| | | | | | |
|------|------|---|------|------|---|
| B05D | 5/12 | B | B05D | 5/12 | B |
| C09D | 5/00 | P | C09D | 5/00 | P |

| | | | | |
|------|------|---|------|------|
| | 5/24 | | 5/24 | |
| | 5/32 | | 5/32 | |
| | 7/12 | Z | 7/12 | Z |
| H01B | 1/08 | | H01B | 1/08 |

| | | | | | |
|------|-------|---|------|-------|---|
| H01J | 11/02 | Z | H01J | 11/02 | Z |
| | 29/28 | | | 29/28 | |
| G02B | 1/10 | Z | G02B | 1/10 | Z |

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 8

[NUMBER OF CLAIMS] 8

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 9

[NUMBER OF PAGES] 9

(21)【出願番号】
特願平 9-177426(21)[APPLICATION NUMBER]
Japanese Patent Application Heisei 9-177426(22)【出願日】
平成9年(1997)7月2日(22)[DATE OF FILING]
July 2, Heisei 9 (1997. 7.2)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
000183266[ID CODE]
000183266【氏名又は名称】
住友大阪セメント株式会社[NAME OR APPELLATION]
Sumitomo Osaka Cement, Inc.【住所又は居所】
東京都千代田区神田美土代町1

[ADDRESS OR DOMICILE]

番地

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

高宮 直樹

Takamiya Naoki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

千葉県船橋市豊富町585番地
住友大阪セメント株式会社新材
料事業部内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

森 一倫

Mori Kazutomo

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

千葉県船橋市豊富町585番地
住友大阪セメント株式会社新材
料事業部内

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

志賀 正武 (外12名)

Shiga Masatake (and 12 others)

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

[SUBJECT OF THE INVENTION]

透明度が高く電磁波遮蔽効果
および帯電防止効果に優れてい
るばかりでなく、透過画像の色相

It is highly transparent and not only excels in the
electromagnetic-wave shielding effect and the
antistatic effect, but it becomes as follows.

が自然で、耐塩水性に代表される耐久性にも優れた透明導電膜、およびこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を得る。

The hue of the transparent image is natural, it obtains the transparent electrically conductive film excellent also in the durability represented by salt water resistance, and the display device with which this transparent electrically conductive film was formed in the display surface.

【解決手段】

表示装置の表示面に形成される透明導電膜が、平均粒径が50 nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有している。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

The transparent electrically conductive film formed in the display surface of a display device is formed of the application of the paint whose average particle diameter is 50 nm or less and which contains a platinum group metal microparticle at least, it has transparent conductive layer containing 10 weight % or more of platinum group metals.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項1】**

平均粒径が50nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有することを特徴とする透明導電膜。

[CLAIM 1]

A transparent electrically conductive film, which is formed of the application of the paint with an average particle diameter of 50 nm or less which contains a platinum group metal microparticle at least, it has transparent conductive layer containing 10 weight % or more of platinum group metals.

【請求項2】

該白金族金属が少なくともルテニウムであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[CLAIM 2]

A transparent electrically conductive film of Claim 1, in which this platinum group metal is ruthenium at least.

【請求項3】

該白金族金属が少なくともパラ

[CLAIM 3]

A transparent electrically conductive film of

ジウムであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

Claim 1, in which this platinum group metal is palladium at least.

【請求項4】

前記の透明導電層が、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を該白金族金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有する塗料の塗布により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[CLAIM 4]

A transparent electrically conductive film of Claim 1, in which above-mentioned transparent conductive layer was formed of the application of the paint which contains a silica microparticle with an average particle diameter of 100 nm or less within the range of 1 weight% - 60 weight% to this platinum group metal microparticle.

【請求項5】

透明導電層の上層および/または下層に、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[CLAIM 5]

A transparent electrically conductive film of Claim 1, in which one or more layers of transparent thin films which have a different refractive index from the refractive index of said transparent conductive layer were provided in the upper layer and/or the sublayer of transparent conductive layer.

【請求項6】

透明導電膜の最外層に、凹凸を有する透明薄膜が設けられたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[CLAIM 6]

A transparent electrically conductive film of Claim 1, in which the transparent thin film which has a concave-convex was provided in the outermost layer of a transparent electrically conductive film.

【請求項7】

前記透明導電膜の少なくとも何れか1層に着色材が含有されてなることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[CLAIM 7]

A transparent electrically conductive film of Claim 1, in which a colorant comes to contain in one layer of at least any one of said transparent electrically conductive film.

【請求項8】

前記請求項1～請求項7の何

[CLAIM 8]

A display device, in which the transparent

れかに記載の透明導電膜が表示面上に形成されたことを特徴とする表示装置。

electrically conductive film any of said Claim 1-Claim 7 was formed on the display surface.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

本発明は、特に陰極線管やプラズマディスプレイなどの表示面に用いて優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、透過画像の色相が自然で、耐塩水性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れた透明導電膜、およびこの透明導電膜を表示面に形成した表示装置に関する。

Particularly this invention has the antistatic effect and electromagnetic-wave shielding effect which used and were excellent in display surfaces, such as a cathode ray tube and a plasma display.

The hue of the transparent image is natural, it is related with the transparent electrically conductive film excellent also in durability, such as salt water resistance, oxidation resistance, and ultraviolet ray resistance, and the display device in which it formed this transparent electrically conductive film to the display surface.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[PRIOR ART]

現在、TVブラウン管やコンピュータのディスプレイなどとして用いられている陰極線管は、赤色、緑色、青色に発光する蛍光面に電子ビームを射突させることによって文字や画像を表示面に映し出すものであるから、この表示面に発生する静電気により埃が付着し

Now, the cathode ray tube used as TV cathode ray tube, a display of a computer, etc. projects a character and an image on a display surface by letting red and the fluorescent screen which emits light green and blue project an electron beam, therefore

Dust attaches with the static electricity which it generates in this display surface, and visibility

て視認性が低下する他、電磁波を輻射して環境に影響を及ぼす恐れがある。また最近、壁掛けテレビなどとしての応用が進められているプラズマディスプレイにおいても、静電気の発生や電磁波輻射の可能性が指摘されている。

falls, and also there is a concern which radiates an electromagnetic wave and affects the environment.

Moreover, also in the plasma display to which the application as a flat TV etc. is advanced, generating of a static electricity and the possibility of electromagnetic-wave radiation are pointed out recently.

【0003】

これらの問題を解決するため、従来は、表示装置の表示面上に、銀、金などの微粒子を液中に分散させた塗布液を塗布し乾燥するか、またはスパッタ法や蒸着法によって、導電性の透明金属薄膜を形成し、この透明金属薄膜の上層および／または下層に、これとは屈折率が異なる透明薄膜を積層して電磁波遮蔽、帯電防止、ならびに反射防止を図っている。

【0003】

In order to solve these problems, on the display surface of a display device, it applies the applied liquid which distributed microparticles, such as silver and gold, in liquid, and dries, or the past forms an electroconductive transparent metal thin film by the sputtering method or a vapor deposition method, it is intending electromagnetic-wave shielding, an antistatic, and reflection prevention by laminating the transparent thin film to which a refractive index differs from this in the upper layer and/or the sublayer of this transparent metal thin film.

【0004】

例えば特開平8-77832号公報には、電磁波遮蔽効果と反射防止効果に優れた透明導電膜として、平均粒径2~200nmの少なくとも銀を含む金属微粒子による透明金属薄膜と、これと屈折率が異なる透明被膜とからなるものが提案されている。

【0004】

In Unexamined-Japanese-Patent No. 8-77832, as the transparent electrically conductive film excellent in the electromagnetic-wave shielding effect and the reflection prevention effect, what is made up of a transparent metal thin film by the metal microparticle with an average particle diameter of 2 - 200 nm which contains silver at least, and a transparent coating film which differs in a refractive index is proposed.

【0005】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの方法では、電磁波遮蔽効果は期待できるものの、金属の光透過スペクトルに依存して透過光の特定波長に吸収が生じ、導電膜が着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題、膜表面を金属片などで擦りつけるスクラッチ強度試験によりキズが発生し易いという問題、ならびに塩水中に3日以上浸漬すると導電膜の表面抵抗値が上昇し電磁波遮蔽効果が低下するので、海岸など塩霧の影響を受け易い場所での使用には注意を要するなどの問題が解決されなかった。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、透明度が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然で、耐塩水性に代表される耐久性にも優れ、更にはスクラッチ強度も改善された透明導電膜、およびこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供することにある。

【0006】**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

However, by these method, although an electromagnetic-wave shielding effect is expectable, depending on a metallized light-transmission spectrum, absorption arises on the specific wavelength of the transmitted light, and an electrically conductive film colors, into the problem that the hue of the transparent image varies unnaturally, the problem of being easy to generate a crack by the scratch strength test which rubs the film surface by a metal piece etc., and salt water, if it will immerse three days or more, the surface-resistance value of an electrically conductive film will rise, and an electromagnetic-wave shielding effect will fall, in use in the place which is easy to be influenced by salt mist, such as the seashore, problems, such as requiring a caution, were not solved.

This invention is made in order to solve the above-mentioned problem, comprised such that therefore, it is highly transparent and the objective is excellent in an electromagnetic-wave shielding effect and the antistatic effect, the hue of the transparent image is natural and it excels also in the durability represented by salt water resistance, furthermore, it is providing the transparent electrically conductive film by which the scratch strength has also been improved, and the display device with which this transparent electrically conductive film was formed in the display surface.

[0006]

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明は、請求項1において、平均粒径が50nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有する透明導電膜を提供する。前記において、該白金族金属は、少なくともルテニウムであることが好ましい。または該白金族金属は、少なくともパラジウムであることが好ましい。前記において、透明導電層は、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を前記の白金族金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有する塗料の塗布により形成されたものであることが好ましい。前記において、透明導電層の上層および／または下層には、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられていることが好ましい。前記透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明薄膜が設けられていることが好ましい。前記透明導電膜の少なくとも何れか1層には、着色材が含有されていることが好ましい。本発明はまた請求項8において、前記の何れかの透明導電膜が表示面上に形成された表示装置を提供する。

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

This invention in order to solve the above-mentioned problem, in Claim 1, it is formed of the application of the paint with an average particle diameter of 50 nm or less which contains a platinum group metal microparticle at least, it provides the transparent electrically conductive film which has transparent conductive layer containing 10 weight % or more of platinum group metals.

In the above, as for this platinum group metal, it is desirable that it is ruthenium at least.

Or as for this platinum group metal, it is desirable that it is palladium at least.

In the above, as for transparent conductive layer, it is desirable to be formed of the application of the paint which contains a silica microparticle with an average particle diameter of 100 nm or less within the range of 1 weight% - 60 weight% to the above-mentioned platinum group metal microparticle.

In the above, it is desirable that one or more layers of transparent thin films which have a different refractive index from the refractive index of said transparent conductive layer are provided in the upper layer and/or the sublayer of transparent conductive layer.

It is desirable that the transparent thin film which has a concave-convex is provided in the outermost layer of said transparent electrically conductive film.

The thing of said transparent electrically conductive film which the colorant contains in any or one layer at least is desirable.

It also sets this invention in Claim 8, the transparent electrically conductive film any of

the above provides the display device formed on the display surface.

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明者らは、表示装置の表示面に優れた反射防止効果と電磁波遮蔽効果とを付与すべく、金属微粒子を含有する塗料を塗布することにより形成される透明導電膜について鋭意研究の結果、金属微粒子として、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウムなどの白金族金属を用いることが透過画像の色相の自然さ、耐塩水性に代表される化学的安定性、および経済性の観点からきわめて有効であることを見だし本発明に到達した。この白金族金属微粒子は、これをコロイド状に分散した水性液を表示装置の表示面に塗布することにより、容易に均一な厚みの透明導電膜を形成することができる。

【0008】

平均粒径が50nm以下の少なくとも前記白金族金属微粒子を含有する塗料を塗布して得られ、白金族金属を10重量%以上含有する

【0007】

[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Hereafter, it specifically demonstrates Embodiment of this invention.

The present inventors is as a metal microparticle as a result of earnest research about the transparent electrically conductive film formed by applying the paint containing a metal microparticle that it should provide the reflection prevention effect and an electromagnetic-wave shielding effect excellent in the display surface of a display device, using platinum group metals, such as ruthenium, palladium, platinum, rhodium, iridium, and osmium, found out the very effective thing from a viewpoint of the nature of the hue of the transparent image, the chemical stability represented by salt water resistance, and economical efficiency, and it reached this invention.

This platinum group metal microparticle can form the transparent electrically conductive film of uniform thickness easily by applying to the display surface of a display device the water-based liquid which dispersed this colloiddally.

【0008】

It is obtained by applying the paint containing at least the above-mentioned platinum group metal microparticle with an average particle diameter of 50 nm or less, the display device of

透明導電膜が表示面上に形成された本発明の表示装置は、本発明の目的である優れた帯電防止効果・電磁波遮蔽効果を有すると共に、可視光の特定波長に吸収が少ないので透過画像に与える色相の乱れがなく、また塩水に対しても実用上十分なレベルの耐性を有することがわかった。

this invention with which the transparent electrically conductive film containing 10 weight % or more of platinum group metals was formed on the display surface, the outstanding antistatic effect and electromagnetic-wave shielding effect which is objective of the invention were found by present, then there being both, no disorder of the hue which it gives to the transparent image, since the specific wavelength of a visible light has little absorption, and having the resistance of practically sufficient level also to salt water.

【0009】

平均粒径が50nm以下の前記白金族金属微粒子を含む塗料を基材上に塗布し、乾燥後に150℃～250℃の温度で焼き付けて成膜すると、金属微粒子の平均粒径が50nm以下であるために、焼付け温度が前記のように低いにもかかわらず、金属粒子が互いに融合し、少なくとも部分的に連続した金属薄膜を形成する。このために本発明の透明導電膜にあつては、単に金属微粒子が接触することによって得られるよりも遥かに高い導電性が得られ、その結果として帯電防止効果・電磁波遮蔽効果が優れているばかりでなく、透明性も高い透明導電膜が得られる。

【0009】

It applies the paint containing said platinum group metal microparticle with an average particle diameter of 50 nm or less on a base, if it prints and forms into a film at the temperature of 150 degree C-250 degree C after drying, since the average particle diameter of a metal microparticle is 50 nm or less, although baking temperature is low as mentioned above, a metal particle unites mutually, it forms the metal thin film which continued partially at least.

For this reason, if it is in the transparent electrically conductive film of this invention, distantly high electroconductivity is acquired rather than obtained, when a metal microparticle only contacts, the antistatic effect and the electromagnetic-wave shielding effect are not only as a result excellent, but it becomes as follows.

A transparent electrically conductive film also with high transparency is obtained.

【0010】**【0010】**

帯電防止機能に加えて電磁波遮蔽効果を発揮させるために必要な透明導電膜の導電性能は下記の式1によって表される。

$$S = 50 + 10 \log (1 / \rho f) + 1.7 t \sqrt{(f / \rho)} \quad \cdots \text{式1}$$

式中、

S (dB) ; 電磁波遮蔽効果、

ρ (Ω -cm) ; 導電膜の体積固有抵抗、

f (MHz) ; 電磁波周波数、そして

t (cm) ; 導電膜の膜厚である。ここで膜厚 t は、光透過率の観点から $1 \mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-4}\text{cm}$) 以下程度とすることが好ましいので、式1において膜厚 t を含む項を無視すれば電磁波遮蔽効果 S は近似的に下記の式2で表すことができる。

$$S = 50 + 10 \log (1 / \rho f) \quad \cdots \text{式2}$$

【0011】

ここで、 S (dB) は、値が大きいほど電磁波遮蔽効果が大きい。一般に、電磁波遮蔽効果は、 $S > 30\text{dB}$ であれば有効、更に $S > 60\text{dB}$ であれば優良とみなされる。また、規制対象となる電磁波の周波

The electroconductive ability of a transparent electrically conductive film required in order to demonstrate an electromagnetic-wave shielding effect in addition to an antistatic function is expressed by the following formula 1.

$$S = 50 + 10 \log (1 / (\rho f)) + 1.7 t$$

SQUARE-ROOT-OF $(f / (\rho))$... Formula 1

In the Formula, s (dB) ; Electromagnetic-wave shielding effect,

(ρ) (OMEGA) (-cm); Volume resistivity of an electrically conductive film, f (MHz); Electromagnetic wave frequency

And

T (cm) ; Film thickness of an electrically conductive film

They are these.

Since it is desirable that film thickness t considers it as the below 1-micrometer ($1 \times 10^{-4}\text{cm}$) degree from a viewpoint of a transmissivity, if the item which contains film thickness t in Formula 1 is disregarded, it can express the electromagnetic-wave shielding effect S with a following formula 2 approximately.

$$S = 50 + 10 \log (1 / (\rho f)) \quad \cdots \text{Formula 2}$$

【0011】

Here, the electromagnetic-wave shielding effect of S (dB) is so large that a value is large. Generally, an electromagnetic-wave shielding effect is validity if it is $S > 30\text{dB}$, if it is furthermore $S > 60\text{dB}$, it will be considered that it is superior.

数は一般に10kHz～1000MHzの範囲とされるので、透明導電膜の導電性としては、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗値(ρ)が必要になる。すなわち、透明導電膜の体積固有抵抗値(ρ)は、より低いほうが、より広範な周波数の電磁波を有効に遮蔽することができることになる。この条件を充たすために、透明導電膜には前記の白金族金属を10重量%以上含有させる必要がある。白金族金属の含有量が10重量%未満では導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果を得ることが困難になる。

[0012]

前記の条件を充たした上で、透明導電膜の膜厚は、透明性および反射防止性を考慮すると、200nm以下とすることが好ましい。得られた透明導電膜は、平滑な被膜であっても、凹凸状の網目構造を有する被膜であってもよい。

[0013]

本発明の透明導電膜に用いる白金族金属は、特にルテニウムまたはパラジウムであることが好ましい。白金族金属の中でもルテニウ

Moreover, generally let the frequency of the electromagnetic wave used as a control subject be the range of 10kHz - 1000MHz, as a transparent electrically conductive film being electroconductive, the volume-resistivity value ((rho)) of $10^3(\text{OMEGA})\text{-cm}$ or less is needed.

That is, the volume-resistivity value ((rho)) of a transparent electrically conductive film can shield effectively the electromagnetic wave of a frequency with the lower more extensive one.

In order to fulfill this condition, it is necessary to let a transparent electrically conductive film contain 10 weight % or more of the above-mentioned platinum group metals.

If the content of a platinum group metal is less than 10 weight%, electroconductivity falls, it becomes difficult to acquire an essential electromagnetic-wave shielding effect.

[0012]

After fulfilling the above-mentioned conditions, when transparency and the reflection prevention property are considered, as for the film thickness of a transparent electrically conductive film, it is desirable to be referred to as 200 nm or less.

Even if the obtained transparent electrically conductive film is a smooth coating film, the coating film which has the network structure of an uneven shape may be sufficient as it.

[0013]

As for particularly the platinum group metal that it uses for the transparent electrically conductive film of this invention, it is desirable that they are ruthenium or palladium.

ムおよびパラジウムは比較的安価であり、化学的安定性が高く実用上十分な耐塩水性を有し、色相面においても400nm～700nmの可視光域に特定波長の光吸収ピークが存在しないため、透過画像が不自然に着色せず、しかも成膜時には金属微粒子が融合し易いので、高い透明性を維持しながら導電性を一層向上させることができる。

【0014】

本発明の透明導電膜は、前記の白金族金属に加えて他の金属、例えば銀、金、銅、ニッケルなどを含んでいてもよい。特に銀は、コロイド状分散液として比較的容易かつ安価に入手可能であり、導電性が高く帯電防止性・電磁波遮蔽性に優れているので、導電性を維持しながら透明導電膜のコストを更に引き下げたい場合には有効である。銀は透明導電膜の導電材として単独で用いると耐塩水性が悪いため耐久性がないが、白金族金属と共に用いると、成膜時の焼付け温度で合金化し、化学的に安定な導電材となる。

【0015】

Ruthenium and palladium are comparatively cheap among a platinum group metal.

A chemical stability has salt water resistance sufficient high practically, since the optical absorption peak of a specific wavelength does not exist in a 400 nm - 700 nm visible light region in a hue surface, since the transparent image does not color unnaturally but it is further easy to unite a metal microparticle at the time of film-forming, it can improve electroconductivity further, maintaining high transparency.

[0014]

In addition to the above-mentioned platinum group metal, the transparent electrically conductive film of this invention may contain another metal, for example, silver, gold, copper, nickel, etc.

Particularly silver can be obtained as a colloidal dispersion comparatively easily, and cheaply, electroconductivity is high and it excels in antistatic property and an electromagnetic-wave shielding.

It is effective to draw down the cost of a transparent electrically conductive film further, maintaining electroconductivity.

When silver is independently used as an electroconductive material of a transparent electrically conductive film, since salt water resistance is bad, there is no durability.

However, if it uses with a platinum group metal, it will alloy at the baking temperature at the time of film-forming, it becomes a chemically stable electroconductive material.

[0015]

これらの白金族金属以外の金属を白金族金属と共に用いる場合は、白金族金属微粒子と前記の金属微粒子とを共に含有する塗料として、または白金族金属微粒子を含有する塗料とは別個の塗料として、平均粒径が50nm以下の前記金属微粒子を含有する塗料を基材に塗布することにより透明導電膜を形成することができる。

【0016】

前記の白金族金属微粒子に加えて、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を該白金族金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有する塗料を用いると、得られた透明導電膜の膜強度が著しく向上し、スクラッチ強度が高い透明導電膜が得られる。また、透明導電膜にシリカ微粒子を含有させることによって、その上層および／または下層にこの透明導電膜の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜を1層以上設ける場合に、透明薄膜のシリカ系バインダー成分との相溶性が良いために双方の膜の密着性が向上する利点もあり、スクラッチ強度がいっそう改善される。シリカ微粒子は、膜強度の向上と導電性とを両立させる観点から、白金族金属微粒子に対して20重量%～40重量%の範囲内で含有させることが好ましい。

When using metals other than these platinum group metals with a platinum group metal, the paint which considers it as the paint containing both a platinum group metal microparticle and the above-mentioned metal microparticle, or contains a platinum group metal microparticle can form a transparent electrically conductive film by applying to a base the paint which contains said metal microparticle whose average particle diameter is 50 nm or less as a separate paint.

[0016]

If the paint which contains a silica microparticle with an average particle diameter of 100 nm or less within the range of 1 weight% - 60 weight% to this platinum group metal microparticle is used in addition to the above-mentioned platinum group metal microparticle, the film strength of the obtained transparent electrically conductive film will improve remarkably, a transparent electrically conductive film with high scratch strength is obtained.

Moreover, when providing one or more layers of transparent thin films which have a different refractive index from the refractive index of this transparent electrically conductive film in that upper layer and/or sublayer by letting a transparent electrically conductive film contain silica microparticles, since compatibility with the silica-type binder component of a transparent thin film is good, there is also an advantage which the adhesiveness of both films improves. The scratch strength is improved further.

As for silica microparticles, it is desirable to make it contain within the range of 20 weight% -

40 weight% to a platinum group metal microparticle from a viewpoint which reconciles an improvement and electroconductivity of the film strength.

【0017】

本発明の透明導電膜は、前記の成分の他に、膜強度や導電性の向上を目的として、必要なら他の成分、例えばケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウムなどの酸化物、複合酸化物、または窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物または窒化物を主成分とする無機性の微粒子や、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコーンモノマー、シリコーンオリゴマーなどの有機・無機系バインダー成分などを含んでもよい。

【0018】

前記の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料を基材上に塗布するには、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法などの通常の

【0017】

The transparent electrically conductive film of this invention aims at the film strength or an electroconductive improvement other than the above-mentioned component, if-necessary other component, for example, an oxide, complex oxide or nitride, such as a silicon, aluminum, the zirconium, cerium, titanium, a yttrium, zinc, magnesium, an indium, a tin, antimony, and a gallium, and the inorganic microparticles which have particularly the oxide, complex oxide, or the nitride of an indium or a tin as a main component, organic-type synthetic resins, such as the polyester resin, an acrylate resin, an epoxy resin, a melamine resin, a urethane resin, a butyral resin, and ultraviolet curing resin, the hydrolysate of metal alkoxides, such as a silicon, titanium, and zirconium, or organic-inorganic type binder component, such as a silicone monomer and a silicone oligomer These etc. may be included.

【0018】

In order to apply on a base the above-mentioned paint which contains a platinum group metal microparticle at least, each usual thin film application technique, such as a spin coat method, the roll-coating method, a spray method, the burr coating method, a dip

薄膜塗布技術がいずれも使用可能である。この内、スピコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、150℃～250℃で焼付けることによって、基材の表面に透明導電層が形成される。

【0019】

本発明の透明導電膜は、前記の透明導電層の上層および／または下層に、透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられてなることが好ましい。これによって、透明導電膜の界面における外光反射を除去または軽減することができる。

【0020】

透明薄膜は、単に多層薄膜における界面反射を防止するのみならず、表示装置の表示面に用いたとき表面を外力から保護する効果も期待されるため、実用上十分な強度を有する透明薄膜を透明導電層の上層に設けることが好ましい。

【0021】

透明薄膜を形成する素材として

method, the meniscus coating method, and a gravure method, can use it.

Among this, since a spin coat method can form the thin film of in a short time uniform thickness, it is the especially preferable applying method. It dries a coating film after an application, by baking at 150 degree C-250 degree C, transparent conductive layer is formed on the surface of a base.

【0019】

As for the transparent electrically conductive film of this invention, it is desirable that one or more layers of transparent thin films which have a different refractive index from the refractive index of transparent conductive layer are provided in the above-mentioned upper layer and/or the above-mentioned sublayer of transparent conductive layer.

By this, it can remove or alleviate the outdoor daylight reflection in the interface of a transparent electrically conductive film.

【0020】

Since it not only prevents the interface reflection in a multilayered film, but the effect which protects the surface from external force is anticipated when it uses for the display surface of a display device, as for a transparent thin film, it is desirable to provide the transparent thin film which has practically sufficient strength in the upper layer of transparent conductive layer.

【0021】

As a raw material which forms a transparent

は、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性、熱硬化性、または光・電子線硬化性樹脂；ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物；シリコンモノマーまたはシリコンオリゴマーなどが単独で、または混合して用いられる。

thin film, they are thermoplastic, such as polyester resin, an acrylate resin, an epoxy resin, and a butyral resin, thermosetting, or a light and an electron-beam setting resin, for example.;

Hydrolysate of metal alkoxides, such as a silicon, aluminum, titanium, and zirconium;

A silicone monomer or a silicone silicone oligomer etc. is used individually, or in mixture.

【0022】

特に好ましい透明薄膜は、膜の表面硬度が高く、屈折率が比較的低いSiO₂の薄膜である。このSiO₂薄膜を形成し得る素材の例としては、例えば下式



(式中、MはSiであり、RはC₁～C₄のアルキル基であり、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつm+nは4である)で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。この化合物の例として、特にテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)は、薄膜形成性、透明性、透明導電層との接合性、膜強度および反射防止性能の観点から好適に用いられる。

【0022】

The membranous surface hardness of an especially preferable transparent thin film is high, and a refractive index is the thin film of comparative low SiO₂.

As the example of the raw material which can form this SiO₂ thin film, for example, it can mention one sort, or the blend more than it of the compound expressed with following-Formula $M(OR)_m R_n$, or its partial-hydrolysis thing.

(In the Formula, M is Si.

R is the alkyl group of C₁-C₄.

M is the integer of 1-4.

N is the integer of 0-3.

And m+n is 4).

As an example of this compound, it is particularly a tetra-ethoxysilane (Si(OC₂H₅)₄) is suitably used from a viewpoint of a thin film formation, transparency, bondability with transparent conductive layer, the film strength, and the reflection prevention capability.).

【0023】

前記の透明薄膜は、透明導電膜

【0023】

As long as it can set the above-mentioned

と異なる屈折率に設定できるのであれば、各種樹脂、金属酸化物、複合酸化物、または窒化物など、または焼付けによってこれらを生じ生成することができる前駆体などを含んでいてもよい。

[0024]

透明薄膜の形成は、透明導電膜の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液(透明薄膜用塗料)を均一に塗布して成膜する方法によって行うことができる。塗布は、スピコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法などの通常の薄膜塗布技術がいずれも使用可能である。この内、スピコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、150℃～250℃で焼付けることによって透明薄膜が得られる。

[0025]

一般に、多層薄膜における界面反射防止能は、薄膜の屈折率と膜厚、および積層薄膜数により決定されるため、本発明の透明導電膜においても、積層膜数を考慮して透明導電膜および透明薄膜の厚みを適宜設計することにより、効果的な反射防止効果が得られ

transparent thin film as a different refractive index from a transparent electrically conductive film, it may contain the precursor which can form these by baking, such as various resin, a metallic oxide, complex oxide, or nitride.

[0024]

It can perform formation of a transparent thin film by the method of applying uniformly the applied liquid (paint for transparent thin films) containing the above-mentioned component, and forming it into a film like the method used for formation of a transparent electrically conductive film.

Each usual thin film application technique, such as a spin coat method, the roll-coating method, a spray method, the burr coating method, a dip method, the meniscus coating method, and a gravure method, can use an application.

Among this, since a spin coat method can form the thin film of in a short time uniform thickness, it is the especially preferable applying method.

It dries a coating film after an application, a transparent thin film is obtained by baking at 150 degree C-250 degree C.

[0025]

Generally, since the interface reflection prevention ability in a multilayered film is decided by the refractive index, the film thickness, and the number of the laminate thin films of a thin film, also in the transparent electrically conductive film of this invention, the effective reflection prevention effect is acquired by considering the number of laminated film and

る。反射防止能を有する多層膜では、防止しようとする反射光の波長を λ とするとき、2層構成の反射防止膜であれば基材側から高屈折率層と低屈折率層とをそれぞれ $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、または $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることによって効果的に反射を防止することができる。また3層構成の反射防止膜であれば基材側から中屈折率層、高屈折率層および低屈折率層の順に $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることが有効とされる。

[0026]

特に、製造上の容易さや経済性を考慮すると、透明導電層の上層に、屈折率が比較的low、ハードコート性を兼ね備えた SiO_2 膜(屈折率1.46)を $\lambda/4$ の膜厚で形成することが好適である。

[0027]

透明導電層を含む2層以上からなる本発明の透明導電膜は、透明導電層および前記の透明薄膜の焼付けを順次に行ってもよく、または同時に行ってもよい。例え

designing suitably the thickness of a transparent electrically conductive film and a transparent thin film.

In the multilayer film which has the reflection prevention ability, when making into (λ) the wavelength of the reflection light which it is going to prevent, if it is anti-reflective coating of two laminations, it can prevent reflection effectively by each making a high refractive-index layer and a low refractive-index layer into $(\lambda)/4$, $(\lambda)/4$ or $(\lambda)/2$, and the optical film thickness of $(\lambda)/4$ from the base side.

Moreover, if it is anti-reflective coating of three laminations, to make it the order of an in refractive-index layer, a high refractive-index layer, and a low refractive-index layer with $(\lambda)/4$, $(\lambda)/2$, and the optical film thickness of $(\lambda)/4$ from the base side will be validated.

[0026]

If the ease and economical efficiency on manufacture are particularly considered, a refractive index is comparatively low in the upper layer of transparent conductive layer, and it is suitable for it to form the SiO_2 film (refractive index 1.46) which has hard-coat property by the film thickness of $(\lambda)/4$.

[0027]

The transparent electrically conductive film of this invention which is made up of two or more layers containing transparent conductive layer may perform baking of transparent conductive layer and the above-mentioned transparent thin

ば透明導電膜用塗料を表示装置の表示面に塗布し、その上層に透明薄膜用塗料を塗布し、乾燥後に150℃～250℃の温度で一括焼き付けることによって、透明導電層と透明薄膜とを同時に形成し、低反射透明導電膜を形成してもよい。

【0028】

前記透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明薄膜を設けることが好ましい。この凹凸を有する透明薄膜は、透明導電膜の表面反射光を散乱させ、表示面に優れた防眩性を与える効果がある。

【0029】

本発明の透明導電膜の少なくとも何れか1層には、着色材が含有されていてもよい。この着色材は、透過画像のコントラストの向上や、透過光、反射光の色彩調整のために用いられる。この着色材としては、例えばモノアゾピグメント、キナクリドン、アイアンオキサイド・エロー、ジスアゾピグメント、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリ

film one by one, or simultaneously.

For example, it applies the paint for transparent electrically conductive film to the display surface of a display device, it applies the paint for transparent thin films to the upper layer, it is package fired at the temperature of 150 degree C-250 degree C to after drying, and it forms transparent conductive layer and a transparent thin film simultaneously, it is sufficient to form a low reflective transparent electrically conductive film.

[0028]

It is desirable to provide the transparent thin film which has a concave-convex in the outermost layer of said transparent electrically conductive film.

The transparent thin film which has this concave-convex scatters the surface reflection light of a transparent electrically conductive film. It is effective in giving the glare-resistance excellent in the display surface.

[0029]

The colorant may contain in one layer of at least any one of the transparent electrically conductive film of this invention.

This colorant is used for an improvement of the contrast of the transparent image, and the color adjustment of the transmitted light and reflection light.

As this colorant, for example, organic and inorganic pigments, such as a mono-azo pigment, a quinacridone, an iron oxide yellow, a disazopigment, a phthalocyanine green, a copper phthalocyanine blue, cyanine blue, a

ルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ペリノンオレンジ、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド178、ペリレンマローン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリンエロー、ニッケルニトロソエロー、マダーレーキ、銅アゾメチンエロー、アニリンブラック、アルカリブルー、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンエロー、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトグリーン、アルミナホワイト、ビリジアン、カドミウムエロー、カドミウムレッド、朱、リトボン、黄鉛、モリブデートオレンジ、クロム酸亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、鉛白、群青、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、エメラルドグリーン、紺青、カーボンブラックなどの有機および無機顔料、ならびにアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料などの染料を挙げることができる。これらの着色材は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0030]

用いる着色材の種類と量は、対応する透明導電膜の光学的な膜特

flavanthrone yellow, dianthraquinolyl red, Indanthrone blue, a thioindigo Bordeaux, a perinone orange, a perylene scarlet, Perylene Red 178, a Perylene Maroon, a dioxazine violet, an iso indoline yellow, a nickel nitroso yellow, a madder lake, a copper azomethine yellow, an aniline black, an alkali blue, zinc white, a titanium oxide, a red oxide rouge, a chrome oxide, a black synthetic oxide, a titan yellow, cobalt blue, cerulean blue, a cobalt green, an alumina white, a viridian, a cadmium yellow, cadmium red, vermilion, lithopone, a chrome yellow, a molybdate orange, zinc chromate, the calcium sulfate, the barium sulfate, a calcium carbonate, the ceruse, a ultramarine blue pigment, manganese violet, cobalt violet, emerald green, a navy blue, a carbon black, and azo dyes, an anthraquinone dye, an indigoid dye, a phthalocyanine dye, carbonium coloring matter, quinone imine coloring matter, a methine dye, a quinoline dye, a nitro dye, a nitroso dye, benzoquinone coloring matter, naphthoquinone coloring matter, naphthalimido coloring matter, perinone coloring matter

It can mention coloring matter, such as these.

It can use these colorants independently or in combination of 2 or more type.

[0030]

The kind and quantity of the colorant to be used should be suitably chosen corresponding to the

性に対応して適宜選択されるべきである。透明性薄膜の吸光度Aは、一般的には下記の式で表される。

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = \epsilon CD$$

式中、 I_0 ; 入射光、 I ; 透過光、 C ; 色濃度、 D ; 光距離、 ϵ ; モル吸光係数である。

【0031】

本発明の透明導電膜では、一般にモル吸光係数が $\epsilon > 10$ の着色材が用いられる。また、着色材の配合量は、使用する着色材のモル吸光係数に依存して変わるが、一般に、着色材を配合した積層膜および単層膜の吸光度Aが0.0004～3abs.の範囲内となるような量であることが好ましい。これらの条件が満たされない場合は透明度および／または反射防止効果が低下する。上記着色材を透明導電層に配合する場合、その配合量は、金属の含有量に対して20重量%以下、特に10重量%以下とすることが好ましい。10重量%を越えると、導電性の低下が認められ、20重量%を越えると、電磁波遮蔽効果に支障を来すことになる。

【0032】

本発明の表示装置は、前記の何

optical film property of a corresponding transparent electrically conductive film.

Generally the absorbance A of a transparency thin film is expressed with a following formula.

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = (\epsilon)CD$$

In the Formula, i_0 ; incident light, i ; transmitted light, c ; color density, d ; optical distance, (ϵ); the molar absorption coefficient.

【0031】

Generally in the transparent electrically conductive film of this invention, the colorant of (ϵ)>10 is used for the molar absorption coefficient.

Moreover, the blending quantity of a colorant changes depending on the molar absorption coefficient of the colorant to be used.

However, it is desirable that it is quantity that generally the absorbance A of the laminated film which mixed the colorant, and a single layer film becomes within the range of 0.0004-3abs.

When these conditions are not fulfilled, transparency and/or the reflection prevention effect fall.

When the above-mentioned colorant is mixed with transparent conductive layer, the blending quantity is 20 weight% or less to a metal content, it is desirable to consider it particularly as 10 weight% or less.

An electroconductive decline will be observed if 10 weight% is exceeded, if 20 weight% is exceeded, it will interfere with an electromagnetic-wave shielding effect.

【0032】

It has come to form the transparent electrically

れかの透明導電膜が表示面上に形成されてなっている。この表示装置は、表示面の帯電が防止されているので画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、透過画像の色相が自然であり、膜厚が均一なので表示面の外観が良好であり、しかも耐塩水性が高いので塩霧に曝されるような環境にあっても耐久性が高い。また透明導電層の他に、前記の透明薄膜および／または凹凸を有する透明薄膜が形成されていれば、外光に対する反射防止効果および／または防眩効果も得られる。

[0033]**【実施例】**

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例および比較例に共通の原液として、下記のことを調製した。

(ルテニウム水性ゾル) 0.15ミリモル／lの塩化ルテニウムを含む水溶液と、0.024ミリモル／lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液とを混

conductive film any of the above as for the display device of this invention on the display surface.

Since electrical charging of a display surface is prevented, as for this display device, dust etc. does not attach to an image display surface, but since an electromagnetic wave is shielded, various kinds of electromagnetic interferences are prevented, since it excels in the transparency, an image is bright, and the hue of the transparent image is natural.

Since film thickness is uniform, the appearance of a display surface is good.

And durability is high even if it is in environment which is exposed to salt mist, since salt water resistance is high.

Moreover, if the transparent thin film which has the above-mentioned transparent thin film and/or concave-convex other than transparent conductive layer is formed, the reflection prevention effect and/or glare-proof effect with respect to outdoor daylight will also be acquired.

[0033]**[EXAMPLES]**

Hereafter, an Example specifically demonstrates this invention.

This invention is not limited by these Examples. As a stock solution common to an Example and Comparative Example, it prepared the following. (Ruthenium hydrosol)

It mixes the ruthenium-chloride aqueous solution of the 0.15 millimole / l, and the sodium borohydride aqueous solution of the 0.024 millimole / l, it concentrates the obtained

合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.198モル/lのルテニウム微粒子を含む水性ゾルを得た。ルテニウム微粒子の平均粒径は20nmであった。

(パラジウム水性ゾル) 0.15ミリモル/lの塩化パラジウムを含む水溶液と、0.024ミリモル/lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液とを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.189モル/lのパラジウム微粒子を含む水性ゾルを得た。パラジウム微粒子の平均粒径は10nmであった。

(銀水性ゾル) クエン酸ナトリウム二水和物(14g)、硫酸第一鉄(7.5g)を溶解させた水溶液(60g)を5℃に保持した状態で、これに硝酸銀(2.5g)を溶解した水溶液(25g)を加え、赤褐色の銀ゾルを得た。この銀ゾルを遠心分離により水洗して不純物イオンを除去した後、純水を加えて0.185モル/lの銀微粒子を含む水性ゾルを得た。銀微粒子の平均粒径は10nmであった。

(コロイダルシリカ)

日本化学工業社製「シリカドール30」

(透明薄膜塗料A) テトラエトキシシラン(0.8g)と0.1N塩酸(0.8g)とエチルアルコール(98.4g)

colloidal dispersion, it obtained the hydrosol containing a 0.198 mol/l ruthenium microparticle.

The average particle diameter of ruthenium microparticles was 20 nm.

(Palladium hydrosol)

It mixes the aqueous solution containing palladium chloride of the 0.15 millimole / l, and the sodium borohydride aqueous solution of the 0.024 millimole / l, it concentrates the obtained colloidal dispersion, it obtained the hydrosol containing a 0.189 mol/l palladium microparticle.

The average particle diameter of palladium microparticles was 10 nm.

(Silver hydrosol)

In the state which maintained the aqueous solution (60g) in which it dissolved the sodium-citrate dihydrate (14g) and the ferrous sulfate (7.5g) at 5 degrees C, it adds the aqueous solution (25g) which dissolved silver nitrate (2.5g) in this, a dark reddish-brown silver sol is obtained.

After removing an impurity ion by rinsing the silver sol by centrifugation, it obtained the hydrosol which contains a 0.185 mol/l silver microparticle by adding the purified water.

The average particle diameter of silver microparticles was 10 nm.

(Colloidal silica)

"Silicadol 30" by Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.

((A) Transparent thin film paint)

It mixes a tetra-ethoxysilane (0.8g), 0.1N hydrochloric acid (0.8g), and ethyl alcohol

とを混合し、均一な溶液とした。(98.4g), it forms the uniform solution.
 (凹凸透明薄膜塗料B)テトラエト ((B) Concavo-convex transparent thin film paint)
 キシシラン(3.0g)と0.1N塩酸 It mixes a tetra-ethoxysilane (3.0g), 0.1N
 (10g)とエチルアルコール(87. hydrochloric acid (10g), and ethyl alcohol
 0g)とを混合し、均一な溶液とし (87.0g), it forms the uniform solution.
 た。

【0034】

(実施例1)

透明導電膜塗料の調製:

ル テ ニ ウ ム 水 性 ゾ ル
 40g
 イ ソ プ ロ ピ ル ア ル コ ー ル
 10g

【0034】

(Example 1)

Manufacture of a transparent
 electrically-conductive-film paint :

Ruthenium hydrosol 40g
 Isopropyl alcohol 10g

コ ロ イ ダ ル シ リ カ
 0.8g

Colloidal silica 0.8g
 Ethyl alcohol 49.2g

エ チ ル ア ル コ ー ル
 49.2g

It mixes the above-mentioned component, it
 disperses the obtained mixed liquid by an
 ultrasonic disperser (made by BRANSON
 ULTRASONICS "Sonifier 450"), it prepared the
 transparent electrically-conductive-film paint.

上記の成分を混合し、得られた混
 合液を超音波分散機
 (BRANSON ULTRASONICS 社
 製「ソニファイヤー450」)で分散
 し、透明導電膜塗料を調製した。
 塗料中のSiO₂ / Ru重量比は30
 /100であった。

The SiO₂ / Ru weight ratio in a paint was 30/100.

【0035】

成膜: 上記の透明導電膜塗料を
 ブラウン管の表示面にスピコー
 ターを用いて塗布し、乾燥後、こ
 の塗布面に前記の透明薄膜塗料
 Aを、同様にスピコーターを用
 いて塗布し、このブラウン管を乾
 燥機に入れ、150℃で1時間焼付
 け処理して低反射透明導電膜を

【0035】

Film-forming: Use a spin-coater for the display
 surface of a cathode ray tube, and apply the
 above-mentioned transparent
 electrically-conductive-film paint to it, after
 drying, it applies similarly the above-mentioned
 transparent thin film paint A to this coated
 surface using a spin-coater, it puts this cathode
 ray tube into drying machine, by baking for 1

形成することにより、反射防止、高導電膜を有する実施例1の陰極線管を作成した。

hour, treating at 150 degrees C, and forming a low reflective transparent electrically conductive film, it made the cathode ray tube of Example 1 which has reflection prevention and a high electrically conductive film.

【0036】

(実施例2)

透明導電膜塗料の調製:

ルテニウム水性ゾル
40g
イソプロピルアルコール
10g

コロイダルシリカ
0.8g
エチルアルコール
49.2g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中のSiO₂/Ru重量比は30/100であった。

【0036】

(Example 2)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint:

Ruthenium hydrosol 40g
Isopropyl alcohol 10g

Colloidal silica 0.8g
Ethyl alcohol 49.2g

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

The SiO₂/Ru weight ratio in a paint was 30/100.

【0037】

成膜: 上記の透明導電膜塗料をブラウン管の表示面にスピンのコーターを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明薄膜塗料Aを、同様にスピンのコーターを用いて塗布し、更に透明性凹凸層を形成するために前記の凹凸透明薄膜塗料Bをスプレーにて噴霧、積層し、このブラウン管を乾燥機に入れて、150℃で1時間焼付け処理して最外層に透明性凹凸層が形成された3層構成の透明

【0037】

Film-forming: Use a spin-coater for the display surface of a cathode ray tube, and apply the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint to it, after drying, it applies similarly the above-mentioned transparent thin film paint A to this coated surface using a spin-coater, furthermore, in order to form a transparency concave-convex layer, it sprays and laminates the above-mentioned concavo-convex transparent thin film paint B by spray, it puts this cathode ray tube into drying machine, by forming the

導電膜を形成することにより、防眩性、反射防止、高導電膜を有する実施例2の陰極線管を作成した。

transparent electrically conductive film of three laminations which bake for 1 hour and it treats at 150 degrees C and by which the transparency concave-convex layer was formed in outermost layer, it made the cathode ray tube of Example 2 which has a glare-resistance, reflection prevention, and a high electrically conductive film.

【0038】

(実施例3)

透明導電膜塗料の調製:

パラジウム水性ゾル
40g
イソプロピルアルコール
10g

【0038】

(Example 3)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint:

Palladium hydrosol 40g
Isopropyl alcohol 10g

コロイダルシリカ
0.8g
エチルアルコール
49.2g

Colloidal silica 0.8g
Ethyl alcohol 49.2g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中のSiO₂/Pd重量比は30/100であった。

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

成膜: 上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例3の陰極線管を作成した。

The SiO₂/Pd weight ratio in a paint was 30/100. Film-forming: It made the cathode ray tube of Example 3 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint.

【0039】

(実施例4)

透明導電膜塗料の調製:

ルテニウム水性ゾル
38g
銀水性ゾル

【0039】

(Example 4)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint:

Ruthenium hydrosol 38g
Silver hydrosol

2g

2g

イソプロピルアルコール

Isopropyl alcohol

10g

10g

Colloidal silica

0.8g

コロイダルシリカ

Ethyl alcohol

49.2g

0.8g

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

エチルアルコール

49.2g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中の SiO_2 / (Ru + Ag) 重量比は30 / 100であった。

The SiO_2 / (Ru+Ag) weight ratio in a paint was 30/100.

成膜: 上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例4の陰極線管を作成した。

Film-forming: It made the cathode ray tube of Example 4 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint.

【0040】

[0040]

(実施例5)

(Example 5)

透明導電膜塗料の調製:

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint:

ルテニウム水性ゾル

Ruthenium hydrosol

40g

40g

イソプロピルアルコール

Isopropyl alcohol

10g

10g

エチルアルコール

Ethyl alcohol

50g

50g

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。成膜: 上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例5の陰極線管を

Film-forming: It made the cathode ray tube of Example 5 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned

作成した。

transparent electrically-conductive-film paint.

【0041】

(比較例1)

透明導電膜塗料の調製:

銀 水 性 ゾ ル

40g

イソプロピルアルコール

10g

エチルアルコール

50g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。成膜:上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例1の陰極線管を作成した。

[0041]

(Comparative Example 1)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint :

Silver hydrosol

40g

Isopropyl alcohol

10g

Ethyl alcohol

50g

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

Film-forming: It made the cathode ray tube of Comparative Example 1 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint.

【0042】

(比較例2)

透明導電膜塗料の調製:

銀 水 性 ゾ ル

40g

コロイダルシリカ

0.8g

イソプロピルアルコール

10g

エチルアルコール

49.2g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中のSiO₂/Ag

[0042]

(Comparative Example 2)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint :

Silver hydrosol

40g

Colloidal silica

0.8g

Isopropyl alcohol

10g

Ethyl alcohol

49.2g

It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.

The SiO₂/Ag weight ratio in a paint was 30/100. Film-forming: It made the cathode ray tube of

重量比は30/100であった。
成膜: 上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例2の陰極線管を作成した。

Comparative Example 2 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint.

【0043】

(比較例3)

透明導電膜塗料の調製:

アンチモンドープ酸化スズ微粉末
1.5g
(住友大阪セメント社製、平均粒径0.01 μ m)

【0043】

(Comparative Example 3)

Manufacture of a transparent electrically-conductive-film paint:

Antimony dope tin-oxide fine powder 1.5g
(The Sumitomo Osaka Cement make, average particle diameter of 0.01 micrometer)

カーボンブラック
0.3g
(三菱化学社製、「MA-100」)
イソプロピルアルコール
10g
ブチルセロソルブ
10g

Carbon black 0.3g
(The Mitsubishi Chemical Corp. make, "MA-100")
Isopropyl alcohol 10g
Butyl cellosolve 10g

純水
78.2g
上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。成膜: 上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例3の陰極線管を作成した。

Purified water
78.2g
It mixes the above-mentioned component, it treated like Example 1 and prepared the transparent electrically-conductive-film paint.
Film-forming: It made the cathode ray tube of Comparative Example 3 which treats like Example 1 and has reflection prevention and a high electrically conductive film using the above-mentioned transparent electrically-conductive-film paint.

【0044】

(評価測定) 陰極線管上に形成さ

【0044】

(Evaluation measurement)

れた低反射透明導電膜の性能を
下記の装置または方法で測定し、
また外観を目視により評価した。

表面抵抗 : 三菱油化社製「ロレ
スタAP」(4端子法)

電磁波遮蔽性: 0.5MHz基準で
前記式1により計算

耐塩水性 : 塩水浸漬3日後の
0.5MHz電磁波遮蔽効果

It measures the capability of the low reflective
transparent electrically conductive film formed
on the cathode ray tube by a following
apparatus or the following method, moreover,
the visual-observation evaluated the
appearance.

Surface resistance : "Loresta AP" (4
terminal method) by Mitsubishi Petrochemical
Co., Ltd.

Electromagnetic-wave shielding: Calculate by
said Formula 1 on a 0.5MHz reference
standard.

Salt water resistance : 0.5MHz
electromagnetic-wave shielding effect three
days after a salt water immersion

スクラッチ試験: 1kgの荷重下に、
シャープペンシル先端の金属部
分で膜表面を擦り、傷の付き具合
を目視により評価。

○; 傷なし

△; やや傷付き

×; 傷付き

Scratch test: Under a 1kg load, rubbing and a
wound are attached in the film surface by a part
for the metal department at the front end of a
mechanical pencil, and a visual-observation
evaluates condition.

CIRCLE;

With no wound

TRIANGLE;

It is a damage a little.

*;

Damage

透過率 : 東京電色社製
「Automatic Haze Meter HIII
DP」

ヘーズ : 東京電色社製
「Automatic Haze meter HIII
DP」

グロス : 東京電色社製可変角
度光沢計「MODEL TC-108D」入

Transmittance : "Automatic Haze Meter
HIII DP" by a Tokyo-Denshoku company

Haze : "Automatic Haze meter HIII DP"
by a Tokyo-Denshoku company

Gloss : variable angle glossmeter
"MODEL TC-108D" incidence angle by a
Tokyo-Denshoku company of 60 degrees

Transparency rate difference : It searched

射角60°

透過率差 : 日立製作所製「U-3500」形自記分光光度計を用い、可視光領域での最大透過率と最小透過率との差を求めた。(可視光領域における最大-最小透過率差が小さいほど透過率がよりフラットになり、透過画像の色相が鮮明となる。特に10%以下では、透過画像の色彩が黒色に近づき、より高度な鮮明さを持つようになる。)

視感反射率 : EG&G GAMMASCIENTIFIC 社製「MODEL C-11」

反射色 : ミノルタカメラ社製「CR-300」

(CIE 表色系を使用し、CIE 色度図における白色点 ($x=0.3137$, $y=0.3198$) からのズレの距離を Δx , Δy を用いて $\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$ と表した。これにより、 $\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$ の値がより「0」に近いものほど反射色が白色、すなわち目に優しい自然光に近いものとなる。)

視認性 : 低反射性能、反射色、透過色を含む総合評価

○ ; 良好
○△ ; やや良好
△ ; 可
△× ; やや不良

for the difference of the maximum transmittance in visible region, and the minimum transmittance using the Hitachi "U-3500" type recording spectrophotometer.

(A transmittance becoming more nearly flat, so that the maximum-minimum transparent rate difference in visible region is small.)

The hue of the transparent image constitutes clearness.

By 10 % or less, the color of the transparent image particularly approximates black, and it comes to have more advanced clearness.

Luminous reflection factor: The product made by EG&G GAMMASCIENTIFIC "MODEL C-11"

Reflected color : "CR-300" by Minolta Camera Co., Ltd.

(Using a CIE colorimetric system.)

It expressed the distance of the offset from the white point ($x=0.3137$, $y=0.3198$) in a CIE chromaticity diagram as SQUARE-ROOT-OF (DELTA) ($x^2 + (\Delta y)^2$) using x (DELTA) and y (DELTA).

Thereby, the value of SQUARE-ROOT-OF (DELTA) ($x^2 + (\Delta y)^2$) constitutes a thing near the natural light to white, i.e., an eye, in which the thing nearer to "0" has a gentler reflected color.

Visibility : comprehensive evaluation containing low reflectivity ability, a reflected color, and the transparent color

CIRCLE ; good
CIRCLETRIANGLE; slightly good
TRIANGLE ; possible
TRIANGLE*; somewhat poor

× ;不良

* ; UNSATISFACTORY

以上の評価試験の内、物理化学的試験結果を表1に、光学的試験結果を表2に示す。

A physicochemical test result is shown in Table 1 among the above evaluation tests, and an optical test result is shown in Table 2.

【0045】

【0045】

【表1】

[TABLE 1]

| | 表面抵抗 (Ω/\square) | 0.5MHz 電磁波遮蔽性 (dB) | 耐塩水性 (dB) | スクラッチ試験 |
|------|------------------------------|--------------------------|--------------|---------|
| 実施例1 | 3×10^3 | 72.1 | 72.1 | ○ |
| 実施例2 | 2×10^3 | 74.0 | 74.0 | ○ |
| 実施例3 | 1×10^3 | 77.0 | 77.0 | ○ |
| 実施例4 | 2×10^3 | 74.0 | 73.4 | ○ |
| 実施例5 | 3×10^3 | 72.1 | 72.1 | △ |
| 比較例1 | 2×10^2 | 84.1 | 16.9 | △ |
| 比較例2 | 3×10^2 | 82.2 | 13.9 | ○ |
| 比較例3 | 4×10^7 | 30.9 | 30.9 | △ |

| | Surface resistance (Ohms/square) | 0.5MHz electromagnetic wave shielding | Salt water resistance | Scratch test |
|---------------|--|---|--------------------------|--------------|
| Example 1 | | | | |
| Example 2 | | | | |
| Example 3 | | | | |
| Example 4 | | | | |
| Example 5 | | | | |
| Comparative 1 | | | | |
| Comparative 2 | | | | |
| Comparative 3 | | | | |

【表2】

[TABLE 2]

| | 透過率 (%) | ヘーズ (%) | グロス (%) | 透過率差 (%) | 視感反射率 (%) | 反射色 $(\sqrt{\Delta x^2, \Delta y^2})$ | 視認性 |
|------|------------|------------|------------|-------------|--------------|--|-----|
| 実施例1 | 58.9 | 0.0 | 100.1 | 10 | 0.34 | 0.04 | ○△ |
| 実施例2 | 59.6 | 1.2 | 78.1 | 9 | 0.27 | 0.05 | ○ |
| 実施例3 | 59.2 | 0.3 | 101.3 | 8 | 0.61 | 0.06 | △ |
| 実施例4 | 60.3 | 0.0 | 102.1 | 12 | 0.32 | 0.06 | △ |
| 実施例5 | 59.8 | 0.0 | 103.0 | 10 | 0.23 | 0.03 | ○△ |
| 比較例1 | 60.7 | 0.0 | 101.9 | 27 | 0.58 | 0.12 | × |
| 比較例2 | 59.7 | 0.0 | 102.3 | 22 | 0.63 | 0.10 | × |
| 比較例3 | 65.0 | 0.0 | 103.6 | 12 | 0.80 | 0.04 | △× |

| | Transparency | Haze | gloss | transparency difference | Luminous reflection factor | Reflected color | Visibility |
|-------------------|--------------|------|-------|----------------------------|----------------------------------|--------------------|------------|
| Eg 1 | | | | | | | |
| Eg 2 | | | | | | | |
| Eg 3 | | | | | | | |
| Eg 4 | | | | | | | |
| Eg 5 | | | | | | | |
| Compar ative 1 | | | | | | | |
| Compar ative 2 | | | | | | | |
| Compar ative 3 | | | | | | | |

【0046】

[0046]

表1の結果から、本発明に従い、白金族金属としてルテニウムまたはパラジウムを含む透明導電膜を有する実施例1～実施例5の陰極線管は、表面抵抗が十分に小さいので優れた帯電防止効果を有し、また0.5MHz電磁波遮蔽性が十分に高いので優れた電磁波遮蔽効果を有している。耐塩水性が高いので、耐久性に優れている。実施例4は銀を含むが、成膜時にルテニウムとの合金が形成され耐塩水性が低下しない。実施例1～実施例4は透明導電層がシリカ微粒子を含むのでスクラッチ強度も良好である。

The cathode ray tube of Example 1- Example 5 which has the transparent electrically conductive film which contains ruthenium or palladium as a platinum group metal from the result of Table 1 according to this invention has the antistatic effect which was excellent since the surface resistance was small enough, moreover, it has the electromagnetic-wave shielding effect which was excellent since the 0.5MHz electromagnetic-wave shielding was high enough.

Since salt water resistance is high, it excels in durability.

Although Example 4 contains silver, alloy with ruthenium is formed at the time of film-forming, and salt water resistance does not fall.

Since transparent conductive layer contains silica microparticles, the scratch strength of Example 1- Example 4 is also good.

【0047】

表2の結果から、実施例1～実施例5の陰極線管は、実用的に十分な光透過率を有するので透過画像が明るい。ヘーズも問題ないレベルであり透過画像のコントラストが損なわれることはない。実施例2は最外層に凹凸層が形成されているので、グロス値が低く、表面反射が抑制され、外光の写り込みが軽減されている。波長による透過率差が小さいので黒色がしまつて見え、透過画像の色相が鮮明である。実施例1～実施例5は反射防止用の透明薄膜が形成されているので視感反射率が低く、

【0047】

Since the cathode ray tube of the result of Table 2 to Example 1- Example 5 has sufficient transmissivity practical, its transparent image is bright.

A haze is also a satisfactory level and the contrast of the transparent image is not impaired.

As for Example 2, the concavo-convex layer is formed in outermost layer.

A gloss value is low and surface reflection is controlled, the reflect lump of outdoor daylight is alleviated.

Since the transparent rate difference by a wavelength is small, black of a streak can be seen, and the hue of the transparent image is

視認性に優れている。反射色は白色点に近いので、透過画像が自然な色に見える。これらの光学的特性の総合としての視認性評価は、比較例に比べて明らかに優れたものとなった。

【0048】

これに対して、導電材としてアンチモンドープ酸化スズを用いた比較例3は、帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とが何れも劣る。比較例1、比較例2は導電材として銀を用いているので初期の帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とは良好であるが耐塩水性が低く、耐久性がないことがわかる。比較例1、比較例2は銀に由来して透過率差が大きく、透過画像の鮮明さが不足する。また反射色にも偏りがあるため透過画像が不自然な色相に見える。総合結果として、比較例1～比較例3の視認性評価は、実施例1～実施例5に比べ劣るものとなった。

clear.

Since the transparent thin film for reflection prevention is formed, the luminous reflection factor of Example 1- Example 5 is low, and it is excellent in visibility.

Since a reflected color is close to a white point, the transparent image is visible to a natural color.

The visibility evaluation as synthesis of these optical properties became what was clearly excellent compared with Comparative Example.

[0048]

On the other hand, Comparative Example 3 using antimony dope tin oxide as an electroconductive material is inferior in each of antistatic effects and electromagnetic-wave shielding effects.

Since silver is used as an electroconductive material, the antistatic effect and electromagnetic-wave shielding effect of an initial stage are good, but Comparative Example 1 and Comparative Example 2 have low salt water resistance, and it turns out that there is no durability.

Comparative Example 1 and Comparative Example 2 originate in silver, and its transparent rate difference is large, and they run short of the clearness of the transparent image.

Moreover, since there is deviation also in a reflected color, the transparent image is visible to the unnatural hue.

As a comprehensive result, visibility evaluation of Comparative Example 1- Comparative Example 3 became what is inferior compared with Example 1- Example 5.

【0049】

【発明の効果】

本発明の透明導電膜は、白金族金属微粒子を含有する塗料の塗布により形成された透明導電層を含み、かつ、該透明導電層に白金族金属が10重量%以上含有されてなるものである。優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、かつ耐塩水性が高い。またこの透明導電膜が形成された表示装置は表示面の透明性が高く透過画像の色相が自然で鮮明である。前記の透明導電層がシリカ微粒子を含むのであれば、高い膜強度を有する透明導電膜が得られる。透明導電層の上層および／または下層に、透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられていれば、低反射の透明導電膜が得られる。また最外層に凹凸を有する透明薄膜が設けられていれば、表面反射が抑制されコントラストが高く視認性のよい透明導電膜が得られる。本発明の表示装置は、前記の透明導電膜が表示面上に形成されてなるものである。優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、かつ耐塩水性が良好で耐久性があり、表示面の透明性が高く、透過画像の色相が自然で鮮明であり、実用性の高い表示装置となる。

[0049]

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

A platinum group metal comes to contain 10 weight % or more of transparent electrically conductive film of this invention in this transparent conductive layer, including transparent conductive layer formed of the application of the paint containing a platinum group metal microparticle.

It has the outstanding antistatic effect and the outstanding electromagnetic-wave shielding effect.

And salt water resistance is high.

Moreover, the transparency of a display surface is high, the display device with which this transparent electrically conductive film was formed has the natural hue of the transparent image, and it is clear.

If above-mentioned transparent conductive layer contains silica microparticles, the transparent electrically conductive film which has the high film strength will be obtained.

If one or more layers of transparent thin films which have a different refractive index from the refractive index of transparent conductive layer are provided in the upper layer and/or the sublayer of transparent conductive layer, the transparent electrically conductive film of low reflection will be obtained.

Moreover, if the transparent thin film which has a concave-convex is provided in outermost layer, surface reflection will be controlled and the good transparent electrically conductive film of visibility with a high contrast will be obtained.

It comes to form the above-mentioned transparent electrically conductive film as for the display device of this invention on a display surface.

It has the outstanding antistatic effect and the outstanding electromagnetic-wave shielding effect.

And salt water resistance is good and it is durable.

The transparency of a display surface is high, and the hue of the transparent image is natural and clear.

It becomes the high display device of practicability.

THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS

Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

["www.THOMSONDERWENT.COM"](http://www.THOMSONDERWENT.COM) (English)

["www.thomsonscientific.jp"](http://www.thomsonscientific.jp) (Japanese)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.